

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 4 月 15 日 (15.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
**WO 2004/031451 A1**

(51) 国際特許分類: C25C 3/08

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/002365

(22) 国際出願日: 2003 年 2 月 28 日 (28.02.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-293758 2002 年 10 月 7 日 (07.10.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本  
電極株式会社 (NIPPON ELECTRODE COMPANY,  
LTD.) [JP/JP]; 〒421-3203 静岡県 庵原郡 蒲原町蒲原  
5 6 0 0 番地 Shizuoka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 山村 雄次 (YA-  
MAMURA, Yuji) [JP/JP]; 〒762-8510 香川県 坂出市 番  
の州町 1 番地 三菱化学株式会社内 Kagawa (JP). 藤井  
好弘 (FUJII, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒762-8510 香川県 坂出

市 番の州町 1 番地 三菱化学株式会社内 Kagawa (JP).  
若狭 勉 (WAKASA, Tsutomu) [JP/JP]; 〒421-3203 静岡  
県 庵原郡 蒲原町蒲原 5 6 0 0 番地 日本電極株式会  
社内 Shizuoka (JP). 戸田 普次郎 (TODA, Shinjiro) [JP/JP];  
〒421-3203 静岡県 庵原郡 蒲原町蒲原 5 6 0 0 番地  
日本電極株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 木内 光春 (KIUCHI, Mitsuharu); 〒105-0003  
東京都 港区 西新橋 1 丁目 6 番 13 号 虎ノ門吉荒ビル  
ディング 5 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): BR, PL, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CATHODE BLOCK FOR ALUMINUM REFINING AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: アルミニウム精錬用カソードブロック及びその製造方法

(57) Abstract: A cathode block for aluminum refining containing a calcined coke in a proportion of 15 to 100 wt %, characterized in that the calcined coke is prepared by mixing a heavy oil having a content of quinoline insoluble components of 10 to 25 wt % with 3 to 20 wt % of carbon black, and subjecting the resultant mixture to coking and then calcination. The cathode block for aluminum refining is excellent in the resistance to abrasion and thus has a prolonged life.

(57) 要約: 仮焼コークスの割合が15~100重量%であるアルミニウム精錬用カソードブロックであって、上記のコークスとして、キノリン不溶分の含有量が10~25重量%の重質油に3~20重量%のカーボンブラックを混合した後にコークス化および仮焼して得られる仮焼コークスを使用して成る。これにより、耐摩耗性に優れ、寿命の長いアルミニウム精錬用カソードブロックを提供することが出来る。

WO 2004/031451 A1

## 明 細 書

## アルミニウム精錬用カソードブロック及びその製造方法

## 5 技術分野

本発明は、アルミニウム精錬用カソードブロック及びその製造方法に関する。

## 背景技術

アルミニウム電解槽のカソード部分のうち、熔融アルミニウムや電解浴と接する個所は、周知の様に、炭素質カソードブロックで構成されている。カソードブロックは電解炉操業中に熱応力やNa侵入による膨潤などでキレツが発生し、損傷劣化する。また、磁場による熔融アルミニウムの流動がカソードブロック上の未溶解アルミナ等を含むスラッジを移動させるため、カソードブロックは摩耗して消耗する。この様な種々の原因により、カソードブロックは寿命に達し、電解炉は停止される。

上記のカソードブロックの寿命を延ばすため、2000℃以上で黒鉛化された黒鉛化カソードブロックが開示され（例えば特許文献1：特開昭52-119615号公報参照）、使用されている。黒鉛化カソードブロックは熱応力やNa侵入に対して優れた抵抗力を示し、それらが原因の電解炉停止は解消される様になった。

## [解決すべき課題]

しかしながら、黒鉛は元々軟らかい材料であるが故に、摩耗に対しては十分解決できていないのが現状である。すなわち、黒鉛化カソードブロックを使用した電解炉の寿命はカソードブロックの摩耗による消耗が律速となっており、電解炉の高寿命化のためにはカソードブロックの耐摩耗性を向上させることが必要とされている。

## [発明の目的]

本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、耐摩耗性に優れ、寿命の長いアルミニウム精錬用のカソードブロック及びその製造方法を提供する

ことにある。

#### 発明の開示

本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、骨材として、キノリン不溶分の含有量が特定量の重質油に特定量のカーボンブラックを混合した後に  
5 コークス化および仮焼して得られる仮焼コークスを使用することにより、上記の課題を解決できることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明の第1の要旨は、仮焼コークスの割合が15～100重量%であるアルミニウム精錬用カソードブロックであって、上記の仮焼コークスとして、キノリン不溶分の含有量が10～25重量%の重質油に3～20重量%のカーボンブラックを混合した後にコークス化および仮焼して得られる仮焼コークス  
10 を使用して成ることを特徴とするアルミニウム精錬用カソードブロックに存する。

そして、本発明の第2の要旨は、仮焼コークス15～100重量%と炭素質原料0～85重量%とから成る混合物にバインダーピッチを加え、混練、成形、焼成し、黒鉛化するアルミニウム精錬用カソードブロックの製造方法において、上記の仮焼コークスとして、キノリン不溶分の含有量が10～25重量%の重質油に3～20重量%のカーボンブラックを混合した後にコークス化および仮焼して得られる仮焼コークスを使用することを特徴とするアルミニウム精錬用カソード  
15 ブロックの製造方法に存する。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

先ず、説明の便宜上、本発明に係るアルミニウム精錬用カソードブロックの製造方法について説明する。

本発明は、仮焼コークス15～100重量%と炭素質原料0～85重量%とから成る混合物にバインダーピッチを加え、混練、成形、焼成し、黒鉛化すること  
20 より成る。

本発明においては、上記の仮焼コークスとして、キノリン不溶分の含有量が10～25重量%の重質油に3～20重量%のカーボンブラックを混合した後にコ

ークス化および仮焼して得られる仮焼コークスを使用することを特徴とする。

#### <仮焼コークスの製造>

重質油としては石炭系または石油系の何れであってもよい。石炭系重質油としては、コールタール、コールタールピッチ等が挙げられ、石油系重質油としては、  
5 F C C（流動接触分解）残渣、E H E（エチレン製造時の副生油）、常圧残渣油、減圧残渣油などが挙げられる。これらの中では、コールタールピッチが好適であり、その具体例としては、コークス製造時に副生する軟化点が100℃以下のコールタールピッチが挙げられる。

本発明においては、キノリン不溶成分（Q I）の含有量が10～25重量%、  
10 好ましくは10～20重量%、更に好ましくは15～20重量%の重質油を使用する。Q Iの含有量が10重量%未満の場合は本発明の目的を達成することが出来ず、25重量%を超える場合は重質油の粘性が上昇し、移送などの点で問題がある。Q Iの含有量の調節は、重量沈降法、遠心分離法、濾過法などの公知の方法を採用することが出来、この場合、各操作を容易にするため必要に応じて適宜  
15 の溶媒を使用してもよい。Q Iの含有量が所望に調節されたコールタールピッチ等は、市販されているので容易に入手することが出来る。

カーボンブラックとしては、ゴム用やカラー用のものが使用できる。カーボンブラックの平均粒子径は、通常10nm以上であり、通常300nm以下、好ましくは100nm以下である。粒子径が小さすぎると重質油との混合性が悪く、  
20 混合後の粘度上昇が著しい。また、過度に大きな粒子径のカーボンブラックは工業的に製造できない。また、カーボンブラックとしては、ヨウ素吸着量が100mg/g以下のものが好ましい。ヨウ素吸着量が多すぎると、重質油との混合性が悪く、混合後の粘度上昇が著しい。なお、カーボンブラックのヨウ素吸着量の下限は通常20mg/gである。また、移送や粉塵飛散対策の面から造粒したカーボンブラックが好ましい。  
25

先ず、本発明においては、重質油にカーボンブラックを混合する。この際、カーボンブラックの混合を容易に行うため、後述のコークス化時に発生するアントラセン油が主成分の重質油を使用するのが好ましい。そして、具体的には次の様な要領で混合処理を行うのが好ましい。すなわち、攪拌機付タンク内に上記のア

ントラセン油を入れ、これにカーボンプラック(CB)を添加して攪拌混合する。  
そして、得られたアントラセン油・CBの混合物を後述のコーカーへ装入し、同時に原料の重質油をライン混合する。

5 本発明において、重質油に対するカーボンプラックの混合割合は、3～20重量%、好ましくは3～15重量%、更に好ましくは3～10重量%とされる。カーボンプラックの混合割合が3重量%未満の場合は本発明の目的を達成することが出来ず、カーボンプラックの混合割合が20重量%を超える場合はカーボンプラックの増量による格別な効果もなく経済的ではない。

そして、本発明においては、上記の様にして得られた重質油とCBの混合物を  
10 コークス化する。コークス化は、所謂ディレードコーカーを使用して行われる。この際、温度は、通常450～520℃、好ましくは460～500℃、圧力は、通常1.0MPa以下、好ましくは0.5MPa以下、コーキング時間(原料の連続装入時間)は、通常24～48時間、好ましくは24～36時間とされる。そして、アントラセン油が主成分である重質油がコークス化時に発生するが、  
15 この重質油は、前記の様に、カーボンプラックの混合の際の媒体として利用することが出来る。

次いで、本発明においては、ディレードコーカーから排出された塊状の生コークスを仮焼する。仮焼は、仮焼炉として、ロータリーキルン、ロータリーハース等を使用して行われる。この際、温度は、通常1300～1500℃、好ましくは  
20 は1400～1500℃、時間は通常1～3時間とされる。

#### <アルミ精錬用カソードブロックの製造>

上記の様にして得られた仮焼コークスは、粉碎、粒度調整後に使用に供される。一方、本発明において、炭素質原料としては、人造黒鉛、通常 of 仮焼コークス、無煙炭などが使用され、また、バインダーピッチとしては、炭素材料の製造に常  
25 用されるバインダーピッチ(軟化点80～120℃、固定炭素50～60重量%のピッチ)を制限なく使用することが出来る。

本発明においては、仮焼コークス15～100重量%と炭素質原料0～85重量%とから成る混合物にバインダーピッチを加え、混練、成形、焼成し、黒鉛化する。バインダーピッチの使用量は、通常、上記の混合物に対する割合として2

0～30重量%の範囲とされる。混練は、例えばニーダーを使用し、120～150℃の温度で行われる。成形は押し出し成形または型込成形が採用され、焼成は、通常、コークスブリーズ中、800～1300℃の温度で10～50時間行われる。また、黒鉛化は、黒鉛化炉中2400～3000℃の温度で5～20時間行われる。

次に、本発明に係るアルミニウム精錬用カソードブロックについて説明する。本発明のカソードブロックは、上記の様にして製造され、仮焼コークスの割合が15～100重量%であるアルミニウム精錬用カソードブロックであって、上記の仮焼コークスとして、キノリン不溶分の含有量が10～25重量%の重質油に3～20重量%のカーボンブラックを混合した後にコークス化および仮焼して得られる仮焼コークスを使用して成ることを特徴とする。そして、耐摩耗性に優れ、寿命が長いという効果を有する。

#### [実施例]

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

#### <仮焼コークスの製造>

##### 製造例1～5

重質油として表1に示すQI含有量のコールタールピッチ、カーボンブラックとして、平均粒子径43nm、ヨウ素吸着量53mg/gのカーボンブラック(三菱化学社製「N550M」)を使用した。

まず、攪拌機付タンク内にアントラセン油が主成分の重質油を入れ、これにカーボンブラック(CB)を添加して攪拌混合した。そして、得られたアントラセン油・CBの混合物をディレードコーカーへ装入し、同時に原料の重質油をライン混合した。原料の重質油に対するカーボンブラックの割合は表1に示す様に調節した。

そして、ディレードコーカーにアントラセン油・CBの混合物と原料の重質油とを連続装入しつつ、480℃で24時間処理してコークス化を行い、生コークスを得た。

次いで、ロータリーキルンに上記のディレドコーカーから排出された塊状の生コークスを供給し、1500℃で1.5時間仮焼し、仮焼コークスを得た。そして、以下の方法で成形体を製作し、更に、以下の方法でコークス及び成形体（黒鉛化ブロック）の評価を行った。結果を表1に示した。

5 (成形体の製作)

仮焼コークスにバインダーピッチを外割で30重量%加え、ニーダーで混練後、50tモールドプレス機で直径60mm長さ120mmに成形した後、直径20mm長さ120mmに加工する。その後、1000℃で15時間焼成後、2800℃で1時間黒鉛化する。そして、直径20mm長さ100mmに加工する。

10 (評価方法)

(1) 仮焼コークスのHGI:

JIS M8801-5「粉砕性試験法」に準拠して測定する。

(2) 成形体のCTE（長さ方向）:

30℃～130℃まで10℃/分で昇温して測定する。

15 <アルミニウム精錬用カソードブロックの製造>

実施例1～2及び比較例1～4

製造例1～5で得られたピッチコークス（以下コークスA～Eと称する）を使用し、次の要領でアルミニウム精錬用カソードブロックを製造した。表2に示す各ピッチコークスに対してバインダーピッチを外割で24重量%加え、130℃  
20 の条件下ニーダーで混練後、200tプレス機で155×185×600mmのブロックを成形し、1200℃で40時間焼成後、2900℃で15時間黒鉛化した。そして、以下の方法で評価を行った。結果を表2に示した。

(1) カソードブロックの嵩密度（g/cm<sup>3</sup>）:

JIS R 7212-6「かさ比重の試験法」に準拠して測定する。

25 (2) カソードブロックの固有抵抗:

JIS R 7202-6. 2. 2 (1)「ケルビンダブルブリッジ法」に準拠して測定する。

(3) カソードブロックの摩耗量（%）:

カソードブロックを直径25mm長さ80mmの円柱状に加工してテストピー

スとする。円筒型容器にアルミナ粒懸濁液を入れ、中心部に攪拌機を置く。テストピースをモーターに接続し、円筒容器の液中に完全に入れる。テストピースを240rpmで回転させ、円筒容器を反対方向に15rpmで回転させることにより、テストピースを摩耗させる。回転を4時間保持後、水置換体積変化で摩耗量を測定する。

表 1

		製造例				
		1	2	3	4	5
原料ピッチ	Q I (重量%)	15	5	15	15	8
カーボンブラック	添加量 (重量%)	5	5	0	2	0
コークス物性	H G I	20.7	30.0	22.0	21.5	25.0
成形体物性	C T E ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	39.2	26.0	35.0	37.0	22.5

表 2

	実施例		比較例			
	1	2	1	2	3	4
コークス種類	A	A:40wt% E:60wt%	B	C	D	E
嵩密度 (g/cm <sup>3</sup> )	1.58	1.62	1.62	1.67	1.64	1.64
固有抵抗 ( $\mu\Omega\text{m}$ )	13.5	11.5	10.1	12.8	13.0	10.5
摩耗量 (%)	28.3	32.4	44.0	36.6	36.0	41.3

#### 産業上の利用可能性

以上説明した本発明によれば、耐摩耗性に優れ、寿命の長いアルミニウム精錬用カソードブロック及びその製造方法が提供され、本発明の工業的価値は顕著である。



## 請 求 の 範 囲

1. 仮焼コークスの割合が15～100重量%であるアルミニウム精錬用カソードブロックであって、上記の仮焼コークスとして、キノリン不溶分の含有量が  
5 10～25重量%の重質油に3～20重量%のカーボンブラックを混合した後に  
コークス化および仮焼して得られる仮焼コークスを使用して成ることを特徴とする  
アルミニウム精錬用カソードブロック。
2. 重質油がコールタールピッチである請求の範囲第1項に記載のアルミニウム  
10 ム精錬用カソードブロック。
3. 重質油のキノリン不溶分含有量が15～20重量%である請求の範囲第1  
項または第2項に記載のアルミニウム精錬用カソードブロック。
- 15 4. カーボンブラックの平均粒径が10nm以上である請求の範囲第1項乃至  
第3項のいずれかに記載のアルミニウム精錬用カソードブロック。
5. 仮焼コークス15～100重量%と炭素質原料0～85重量%とから成る  
混合物にバインダーピッチを加え、混練、成形、焼成し、黒鉛化するアルミニウム  
20 ム精錬用カソードブロックの製造方法において、上記の仮焼コークスとして、キノ  
リン不溶分の含有量が10～25重量%の重質油に3～20重量%のカーボン  
ブラックを混合した後にコークス化および仮焼して得られる仮焼コークスを使用  
することを特徴とするアルミニウム精錬用カソードブロックの製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02365

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C25C3/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C25C3/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 62-065916 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 25 March, 1987 (25.03.87), Full text (Family: none)	1-5
A	EP 376187 A2 (NIPPON STEEL CORP., NIPPON STEEL CHEMICAL CORP.), 04 July, 1990 (04.07.90), Full text & JP 02-269191 A	1-5
A	JP 53-065288 A (Mitsui Cokes Kogyo Kabushiki Kaisha), 10 June, 1978 (10.06.78), Full text (Family: none)	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not  
 considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing  
 date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
 cited to establish the publication date of another citation or other  
 special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
 means  
 "P" document published prior to the international filing date but later  
 than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
 priority date and not in conflict with the application but cited to  
 understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
 step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
 considered to involve an inventive step when the document is  
 combined with one or more other such documents, such  
 combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
28 May, 2003 (28.05.03)Date of mailing of the international search report  
10 June, 2003 (10.06.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C25C3/08

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C25C3/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 62-065916 A (三菱化成工業株式会社) 1987. 03. 25、全文 (ファミリーなし)	1-5
A	EP 376187 A2 (NIPPON STEEL CORPORATION, NIPPON STEEL CHEMICAL CORPORATION) 1990. 07. 04、全文 & JP 02-269191 A	1-5
A	JP 53-065288 A (三井コークス工業株式会社) 1978. 06. 10、全文 (ファミリーなし)	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 05. 03

国際調査報告の発送日

10.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加藤 浩一

4E

8617



電話番号 03-3581-1101 内線 3423